

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有權機關
國際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 10 月 7 日 (07.10.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/085493 A1

- (51) 国際特許分類⁷⁾: C08F 2/44, C08J 3/12 (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/004061

(22) 国際出願日: 2004 年 3 月 24 日 (24.03.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
 特願2003-083027 2003 年 3 月 25 日 (25.03.2003) JP
 特願2003-337888 2003 年 9 月 29 日 (29.09.2003) JP
 特願2004-021870 2004 年 1 月 29 日 (29.01.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 積水化成工業株式会社 (SEKISUI PLASTICS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満二丁目 4 番 4 号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 野口 雄司 (NOGUUCHI, Yuuji) [JP/JP]; 〒5280000 滋賀県甲賀郡水口町大字泉 1 2 5 9 Shiga (JP).

(74) 代理人: 野口 信太郎 (NOGAWA, Shintaro); 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満 5 丁目 1-3 南森町パークビル Osaka (JP).

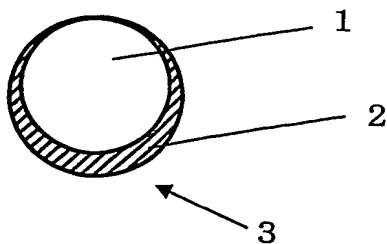
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
 — 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: POLYMER PARTICLE COATED WITH SILICA, METHOD FOR PRODUCING THE SAME AND USE OF THE SAME

(54) 発明の名称: シリカ被覆重合体粒子、その製造方法及びその用途



(57) Abstract: A polymer particle coated with silica, which comprises a polymer particle and a silica coating film, wherein the silica coating film covers said polymer particle in such a manner that the surface of said polymer is so exposed to have an opening area in a ratio of 0.1 to 1 and the height (h) of the silica coating film and the diameter (D) of the polymer particle coated with silica satisfy the relationship: $0.5 \leq h/D < 1$, and wherein the silica coating film comprises a condensed product of a polyalkoxysiloxane oligomer.

3 (57) 要約: 重合性ビニル系モノマー由来の重合体粒子と、 $0.1 \sim 1$ の開口率を有し、かつシリカ被膜の高さ h とシリカ被覆重合体粒子の直径 D とが、 $0.5 \leq h/D < 1$ の関係を有するように該重合体粒子の表面を露出させた該重合体粒子を被覆するシリカ被膜とからなり、該シリカ被膜がポリアルコキシシロキサンオリゴマーの縮合物からなるシリカ被覆重合体粒子。

WO 2004/085493 A1

明細書

シリカ被覆重合体粒子、その製造方法及びその用途

技術分野

- 5 本発明は、シリカ被覆重合体粒子、その製造方法及びその用途に関する。
更に詳しくは、本発明は、優れた光の拡散及び反射性を有するシリカ被覆重合体粒子、その製造方法及びその用途に関する。本発明のシリカ被覆重合体粒子は、塗布用組成物、塗布物、光学部材、液晶ディスプレイ、光拡散性成形体に特に有用に使用できる。

10

背景技術

- 従来、塗料用を始めとする塗布用組成物として、粒子の持つ光拡散性を利用して種々の目的をはたすべく、粒子の配合されたものが使用されている。
例えば、各種成形体の表面の艶消しを目的として、シリカ粒子のような無機
15 粒子や有機重合体粒子（樹脂粒子）の配合した塗布用組成物がある。このような塗布用組成物により得られる塗膜は、その表面に凹凸が形成されて、光の反射が拡散されることから、表面は艶消しされたものとなる。

- また、テレビ、パソコン、電子手帳、携帯電話機、アミューズメント機器等に用いられる画像表示装置においては、透過光や反射光を拡散させる光学
20 シートが光拡散シートや防眩シートとして使用されている。このような光学シートにおいても、透過光や反射光を拡散させるべく、光学シートの表面には塗膜が形成されている。表面に塗膜を形成する塗布用組成物としては、無機粒子や樹脂粒子の配合されたものが用いられている。

- 例えば、透過光を拡散させる光拡散シートにおいては、塗布用組成物として、
25 炭酸カルシウム、シリカ等の無機粒子や、ポリスチレン、シリコン等の有機重合体粒子の配合されたものが用いられている。

しかしながら、無機粒子は、バインダー溶液、特に、バインダー樹脂とし

てポリメチルメタクリレート樹脂等の透明バインダーを用いたバインダー溶液中での分散安定性が低いという問題がある。

また、有機重合体粒子の配合された塗布用組成物においては、分散安定性は良好であるが、十分な光拡散性が得られないという問題がある。

- 5 更に一方では、照明器具カバー、レンズ、導光板、ビデオディスク、プロジェクションテレビ用スクリーン等の光学用部品、化粧品容器、自動販売機の前面板、看板、商品ディスプレイ、卓上容器等の各種成形体において、それらの意匠性等の商品価値を高めるために、樹脂に光拡散性粒子を配合した原料を用いて成形することによって光拡散性の向上が図られている。これら
- 10 成形体には、母材として種々の樹脂、特に、ポリカーボネート樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリル樹脂等の熱可塑性樹脂が用いられている。

従来、成形体を使用される光拡散性粒子としては、ガラス、炭酸カルシウム、シリカ等の無機粒子、あるいはアクリル樹脂、スチレン樹脂等の樹脂粒子が知られている。

- 15 しかしながら、これら成形体は、光拡散性粒子の配合により、透明性が低下するとともに、光拡散性向上の点においても十分とはいえないという問題を有している。

- これらの問題に対して、特許第3040705号公報では、スメクタイトを含有した重合体粒子や、特開平10-265580号公報では、樹脂粒子
- 20 中に500nm以下のシリカ粒子を分散させた複合粒子が提案されている。

しかしながら、配合される粒子として上記いずれの粒子を用いたものであっても、依然として、十分な光拡散性を有する塗布物や成形体を提供できなかった。

- また、上記公報以外に、重合体粒子の表面を他の重合体や無機物で覆った
- 25 複合粒子も知られている。

この内、後者の重合体粒子の表面を無機物で覆った複合粒子は、重合体粒子と無機物の界面での屈折率を、前者の重合体同士の界面における屈折率よ

り大きくすることができるという利点がある。

重合体粒子の表面を無機物で覆った複合粒子は、例えば、特開平 5 - 1 7 0 9 2 4 号公報で報告されている。この公報では、熱可塑性物質の粒子の表面に、熱可塑性物質の粒子より小さく、かつ耐熱性の優れた物質を固定化した複合粒子が記載されている。この複合粒子は、熱可塑性物質の粒子を軟化点温度以上に昇温し、耐熱性の優れた物質と熱可塑性物質の粒子とを攪拌することで機械的せん断力により複合粒子を得る方法である。

上記特開平 5 - 1 7 0 9 2 4 号公報の方法で得られる複合粒子は、熱可塑性物質の粒子の表面が耐熱性の優れた物質で略均一に覆われた構成を有しており、原料の熱可塑性物質の粒子よりも光の拡散及び反射性がある程度向上しているものの、更なる向上が望まれている。

また、上記方法では、熱可塑性物質の粒子に機械的せん断力が加えられるため、熱可塑性物質の粒子はこのせん断力に耐えることが必要であり、使用できる物質に制限があるという課題がある。

更に、上記方法に付す前に、予め熱可塑性物質の粒子を製造しておく必要があり、製造コストを抑える観点から、更なる工程の削減が望まれている。

発明の開示

本発明の発明者は、上記の課題を解決すべく鋭意研究した結果、重合性ビニル系モノマーを、該重合性ビニル系モノマーに対し共重合性を有さないポリアルコキシシロキサンオリゴマーの存在下、水系懸濁重合後、ポリアルコキシシロキサンオリゴマーを縮合させることで、重合体粒子の表面が露出するようにポリアルコキシシロキサンオリゴマー由来のシリカ被膜を形成でき、得られたシリカ被覆重合体粒子は、光の拡散及び反射性に優れていることを意外にも見だし、本発明に至った。

また、このシリカ被覆重合体粒子は、塗布用組成物や成形体に配合することで、優れた光拡散性や反射性を塗布物や成形体に付与することも見い出

している。

かくして本発明によれば、重合性ビニル系モノマー由来の重合体粒子と、
0.1～1の開口率を有し、かつシリカ被膜の高さ h とシリカ被覆重合体粒
子の直径 D とが、 $0.5 \leq h/D < 1$ の関係を有するように該重合体粒子の
5 表面を露出させた該重合体粒子を被覆するシリカ被膜とからなり、該シリカ
被膜がポリアルコキシシロキサンオリゴマーの縮合物からなるシリカ被覆重
合体粒子が提供される。

また、本発明によれば、重合性ビニル系モノマー由来の重合体粒子と、0.
1～1の開口率を有し、かつシリカ被膜の高さ h とシリカ被覆重合体粒子の
10 直径 D とが、 $0.5 \leq h/D < 1$ の関係を有するように該重合体粒子の表面
を露出させた該重合体粒子を被覆するシリカ被膜とからなり、該シリカ被膜
がポリアルコキシシロキサンオリゴマーの縮合物からなるシリカ被覆重合体
粒子と、バインダー溶液を含み、該バインダー溶液が、バインダー樹脂と溶
剤を含む塗布用組成物が提供される。

15 加えて、本発明によれば、上記塗布用組成物が基材に塗布されてなる塗布
物、透明基材に塗布されてなる光学部材及び該光学部材が用いられてなる液
晶ディスプレイが提供される。

更に、本発明によれば、透明樹脂とシリカ被覆重合体粒子を含み、該シリ
カ被覆重合体粒子が、重合性ビニル系モノマー由来の重合体粒子と、0.1
20 ～1の開口率を有し、かつシリカ被膜の高さ h とシリカ被覆重合体粒子の直
径 D とが、 $0.5 \leq h/D < 1$ の関係を有するように該重合体粒子の表面を
露出させた該重合体粒子を被覆するシリカ被膜とからなり、該シリカ被膜が
ポリアルコキシシロキサンオリゴマーの縮合物からなる光拡散性成形体が提
供される。

25 更にまた、本発明によれば、重合性ビニル系モノマー100重量部と、重
合性ビニル系モノマーに対し不活性なポリアルコキシシロキサンオリゴマー
10～500重量部と、重合開始剤0.01～10重量部とを均一に混合し

てモノマー組成物を得る工程と、該モノマー組成物中の前記重合性ビニル系モノマーを、懸濁安定剤の存在下で、水系懸濁重合させることで重合体粒子を得る工程と、前記ポリアルコキシシロキサンオリゴマーを酸又は塩基触媒を加えて縮合させる工程を、この順で含むことにより、0.1～1の開口率を有し、かつシリカ被膜の高さ h とシリカ被覆重合体粒子の直径 D とが、 $0.5 \leq h/D < 1$ の関係を有するように前記重合体粒子の表面を露出させたシリカ被膜で被覆するシリカ被覆重合体粒子の製造方法が提供される。

図面の簡単な説明

10 図1は、本発明のシリカ被覆重合体粒子の概略断面図である。

図2は、本発明のシリカ被覆重合体粒子を焼成して得られるシリカ粒子の概略断面図である。

図3は、本発明における開口率の測定法を説明するための概念図である。

図4は、シリカ被覆重合体粒子を含むシート状の光拡散性成形体を示す概略断面図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明のシリカ被覆重合体粒子は、図1の断面図に示されるように、球状又は略球状の重合体粒子1の表面が、開口率が0.1～1となるようにシリカ被膜2で被覆されている異方性を有する構造である。図中、参照番号3は、シリカ被覆重合体粒子を意味する。このような構造を有することで、球状シリカ粒子や、重合体粒子の表面をシリカ被膜で完全に覆った複合粒子のような異方性のない粒子に比べ、複雑な光の反射及び屈折が生じ、その結果として強い光の拡散及び反射性を発現できる。シリカ被膜の開口率が0.1未満では、光の拡散及び反射性が乏しくなり、また、開口率が1を超える場合は、被膜の剥離が起り易くなるため好ましくない。より好ましい開口率は0.1～0.8である。なお、開口率が1であるシリカ被覆重合体粒子は、シリカ

被膜が該粒子のほぼ半分を覆うことを意味する。

なお、開口率の測定方法は、実施例に記載する。但し、本明細書において、開口率は、シリカ被覆重合体粒子を焼成することで、重合体粒子を焼尽させてシリカ粒子とし、このシリカ粒子の開口率を使用している。シリカ粒子の

5 開口率は、焼成時にシリカ被膜が収縮したり、シリカ被覆の端部の薄い領域が欠けたりする等して、シリカ被膜の開口率と厳密にはその値が異なる場合があるが、発明者は、シリカ被覆重合体粒子のシリカ被膜の開口率とシリカ粒子の開口率が略一致していることを確認している。

シリカ被膜の高さ h とシリカ被覆重合体粒子の直径 D とが、 $0.5 \leq h/D < 1$ の関係性を有している。 h/D が1の場合、光の拡散及び反射性が乏しくなり、また、 h/D が0.5未満の場合は、被膜の剥離が起り易くなるため好ましくない。

10

なお、 h/D の測定方法は、実施例に記載する。但し、本明細書において、 h/D は、シリカ被覆重合体粒子を焼成することで、重合体粒子を焼尽させてシリカ粒子とし、このシリカ粒子の h/D を使用している。シリカ粒子の

15 h/D は、焼成時にシリカ被膜が収縮したり、シリカ被覆の端部の薄い領域が欠けたりする等して、シリカ被覆重合体粒子の h/D と厳密にはその値が異なる場合があるが、発明者は、シリカ被覆重合体粒子の h/D とシリカ粒子の h/D が略一致していることを確認している。

20 以下、本発明のシリカ被覆重合体粒子をその製造方法を参照しつつ説明する。

まず、本発明に使用できる重合性ビニル系モノマーは特には限定されない。例えば、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレン、*p*-*tert*-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、

25 *p*-*n*-オクチルスチレン、*p*-*n*-ノニルスチレン、*p*-*n*-デシルスチレン、*p*-*n*-ドデシルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-フェニルスチレン、*p*-クロルスチレン、3,4-ジクロルスチレン等のスチレン及び

その誘導体、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル等のビニルエステル類、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸*n*-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアシル、

5 アクリル酸ラウリル、アクリル酸2-クロルエチル、アクリル酸フェニル、 α -クロルアクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸*n*-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル

10 酸フェニル、アクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、アクリル酸ジエチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル等の α -メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸

15 2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル等のアクリル酸もしくはメタクリル酸誘導体がある。場合によっては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸等も使用できる。更に、これらを2種以上組合せて用いてもよい。

またビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル等のビニルエーテル類、ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロペニルケトン等のビニルケトン類、*N*-ビニルピロール、*N*-ビニルカルバゾール、*N*-ビニルインドール、*N*-ビニルピロリドン等の*N*-ビニル化合物、ビニルナフタリン塩等を本発明の効果を妨げない範囲で1種もしくは2種以上組み合わせて使用することもできる。

20

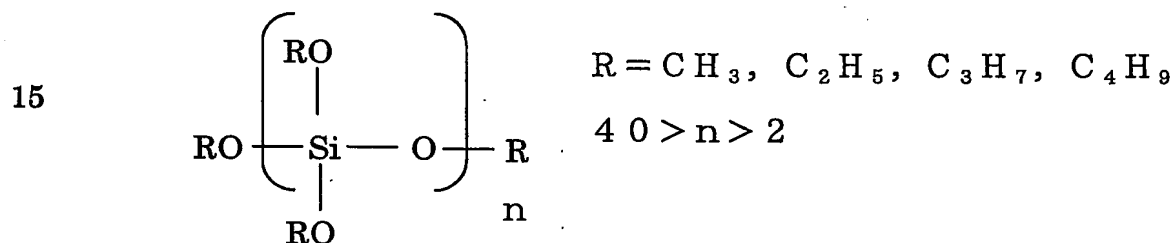
25 この中でも、コストの面で安価なスチレンやメタクリル酸メチル等が好ましい。

また、重合体粒子はエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレン

グリコールジメタクリレート、ジビニルベンゼン等の2つ以上の官能基を持つモノマーで架橋されていてもよい。

特に、シリカ被覆重合体粒子が有機溶剤を含む系で使用される場合においては、重合体粒子は架橋されていることが好ましい。好ましい架橋剤（上記
5 2つ以上の官能基を持つモノマー）の添加量としては、重合性ビニル系モノマー（官能基が1つのモノマー）100重量部に対して、1～50重量部が好ましく、特に3～40重量部が好ましい。添加量が1重量部に満たない場合は、得られた重合体粒子が有機溶剤に溶解や膨潤する場合があるので好ましくない。

10 本発明において、シリカ被膜の前駆体であるポリアルコキシシロキサンオリゴマーは、重合性ビニル系モノマーに不活性（共重合しないことを意味する）であり、以下に示すような構造式のものが使用できる。



上記構造式の内、例えば、ポリメトキシシロキサン、ポリエトキシシロキ
20 サン、ポリプロポキシシロキサン、ポリブトキシシロキサン等のオリゴマーが挙げられる。これらの中でも、難水溶性で、樹脂との相分離が良好であるポリメトキシシロキサンオリゴマー、ポリブトキシシロキサンオリゴマーが好ましい。特に好ましいものは、重量平均分子量が300～3000、より好ましくは300～2000のポリメトキシシロキサンオリゴマー、ポリブ
25 トキシシロキサンオリゴマーである。重量平均分子量が300未満及び3000を超える場合は、いずれもシリカ被膜を形成し難くなるので好ましくない。

なお、重量平均分子量は、GPCを用いて以下の条件で測定される。

カラム：「TSK GEL」（東ソー社製）

G-1000H、

G-2000H

5

G-4000H

流出液：テトラヒドロフラン

流出速度：1ml/分

流出温度：40℃

10 テトラメトキシシランやテトラエトキシシラン等の上記分子式で $n=1\sim 2$ であるような低分子量アルコキシシロキサンでは、官能基の加水分解によって、水溶性が強くなるため、モノマー滴中に安定に存在させることが難しく好ましくない。また、上記分子式で $n=40$ 以上となるようなポリアルコキシシロキサンオリゴマーは、重合性ビニル系モノマーとの相溶性や縮合性が低下するので好ましくない。

15 ポリアルコキシシロキサンオリゴマーの添加量は、重合性ビニル系モノマー100重量部に対して、10～500重量部が好ましく、更に好ましくは20～300重量部である。10重量部未満の場合、本発明の被覆状態にすることが困難であり、500重量部より多い場合、重合体粒子が露出した状態になりにくいいため好ましくない。

20 また、これらのポリアルコキシシロキサンオリゴマーに紫外線吸収等の機能付加の目的で、珪素系以外の加水分解性アルコキシ金属化合物を添加することもできる。

重合性ビニル系モノマーの重合には、重合開始剤が使用される。重合開始剤としては、通常、水系懸濁重合に用いられる油溶性の過酸化物系重合開始
25 剤又はアゾ系重合開始剤が挙げられる。具体的には、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、過酸化オクタノイル、オルソクロロ過酸化ベンゾイル、オルソメトキシ過酸化ベンゾイル、メチルエチルケトンパーオキシサイド、ジイ

ソプロピルパーオキシジカーボネート、キュメンハイドロパーオキサイド、シクロヘキサノンパーオキサイド、 α -ブチルハイドロパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド等の過酸化物系重合開始剤、
2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジ
5 メチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 3-ジメチルブチロニ
トリル)、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2, 2'-ア
ゾビス(2, 3, 3-トリメチルブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス
(2-イソプロピルブチロニトリル)、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサ
ン-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-
10 ジメチルバレロニトリル)、(2-カルバモイルアゾ)イソブチロニトリル、
4, 4'-アゾビス(4-シアノバレリン酸)、ジメチル-2, 2'-アゾ
ビスイソブチレート等のアゾ系開始剤が挙げられる。

この中でも、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビ
ス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロ
15 イル等が、重合開始剤の分解速度等の点で好ましい。重合開始剤は、重合性
ビニル系モノマー100重量部に対して、0.01~10重量部用いるのが
好ましく、更に好ましくは0.1~5.0重量部である。重合開始剤が0.
15 重量部未満では、重合開始の機能を果たし難く、また、10重量部を超
えて用いる場合は、コスト的に不経済的である。

20 なお、シリカ被膜を着色するために、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化マグネ
シウム、酸化クロム、酸化ジルコニウム等の酸化金属系顔料を使用してもよ
い。しかし、有機系顔料や水酸化金属系顔料、染料等は、焼結時に燃焼又は
構造変化を起すため好ましくない。

上記重合性ビニル系モノマーと、ポリアルコキシシロキサンオリゴマーと、
25 重合開始剤と、その他の成分は、公知の方法により均一に混合されてモノマ
ー組成物される。

次に、モノマー組成物を水系懸濁重合させるための水性媒体としては、水、

又は水とアルコールのような水溶性溶媒との混合媒体が挙げられる。水性媒体の使用量は、懸濁重合粒子の安定化を図るために、通常、重合性ビニル系モノマー及びポリアルコキシシロキサンオリゴマーの合計100重量部に対して、100～1000重量部である。

- 5 また、水系での乳化粒子の発生を抑えるために、亜硝酸塩類、亜硫酸塩類、ハイドロキノン類、アスコルビン酸類、水溶性ビタミンB類、クエン酸、ポリフェノール類等の水溶性の重合禁止剤を用いてもよい。

- 更に必要に応じて水性媒体に懸濁安定剤を添加してもよい。例えば、リン酸カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸アルミニウム、リン酸亜鉛等の
10 リン酸塩、ピロリン酸カルシウム、ピロリン酸マグネシウム、ピロリン酸アルミニウム、ピロリン酸亜鉛等のピロリン酸塩、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、メタケイ酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、コロイダルシリカ等難水溶性無機化合物の分散安定剤等が挙げられる。この中でも第三リン酸
15 カルシウムや複分解生成法によるピロリン酸マグネシウムやピロリン酸カルシウム、コロイダルシリカは、重合体粒子を安定して得ることが可能であるため好ましい。

- また、上記懸濁安定剤と、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性イオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤等の界面活性剤とを併用す
20 ることも可能である。

- アニオン性界面活性剤としては、例えば、オレイン酸ナトリウム、ヒマシ油カリ等の脂肪酸油、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸アンモニウム等のアルキル硫酸エステル塩、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルカン
25 ンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩

等が挙げられる。

ノニオン性界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、オキシエチレン-オキシプロピレンブロックポリマー等が挙げられる。

カチオン性界面活性剤としては、例えば、ラウリルアミンアセテート、ステアリルアミンアセテート等のアルキルアミン塩、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド等の第四級アンモニウム塩等が挙げられる。

10 両性イオン界面活性剤としては、ラウリルジメチルアミノオキサイドや、リン酸エステル系又は亜リン酸エステル系界面活性剤が挙げられる。

これら懸濁安定剤や界面活性剤は、単独で又は2種以上を組み合わせる用いてもよいが、得られる重合体粒子の粒子径と重合時の分散安定性を考慮して、その懸濁安定剤の選択や使用量を適宜調整して使用される。通常、懸濁安定剤の添加量は、重合性ビニル系モノマー100重量部に対して0.5～15重量部であり、界面活性剤の添加量は、水性媒体100重量部に対して0.001～0.1重量部である。

このようにして調整された水性媒体にモノマー組成物を添加して、水系懸濁重合を行う。

20 モノマー組成物の分散方法として、例えば、水性媒体中にモノマー組成物を直接添加し、プロペラ翼等の攪拌力によりモノマー滴として水性媒体に分散させる方法、ローターとステーターから構成される高せん断力を利用する分散機であるホモミキサー、もしくは超音波分散機等を用いて分散させる方法等が挙げられる。この内、マイクロフルイダイザー、ナノマイザー等のモノマー液滴同士の衝突や機壁への衝突力を利用した高圧型分散機やMPG (マイクロポーラスガラス) 多孔膜を通してモノマー組成物を水性媒体中に圧入させる等の方法によって分散させれば、粒子径をより均一にそろえられ

て好ましい。

次いで、モノマー組成物が球状のモノマー滴として分散された水性媒体を、加熱することにより懸濁重合を開始させる。重合反応中は、水性媒体を攪拌するのが好ましく、その攪拌は例えば、モノマー滴の浮上や重合後の粒子の
5 沈降を防止できる程度に緩く行えばよい。

懸濁重合において、重合温度は30～100℃程度にするのが好ましく、更に好ましくは、40～80℃程度である。そしてこの重合温度を保持する時間としては、0.1～20時間程度が好ましい。

なお、重合性ビニル系モノマー及びポリアルコキシシロキサンオリゴマー
10 の沸点が重合温度付近又は重合温度以上である場合には、重合性ビニル系モノマー及びポリアルコキシシロキサンオリゴマーが揮発しないように、オートクレーブ等の耐圧重合設備を使用して、密閉下あるいは加圧下で重合させるのが好ましい。

次に、ポリアルコキシシロキサンオリゴマーを縮合させることで本発明の
15 シリカ被覆重合体粒子を得ることができる。ポリアルコキシシロキサンオリゴマーの縮合方法としては、酸触媒や塩基触媒を用いた脱水縮合が挙げられる。酸触媒及び塩基触媒としては、塩酸、硫酸、硝酸、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、硝酸アンモニウム等を用いることができる。なお、製造容器が鋼製やステンレス製である場合、腐食等の面から、塩基性
20 の水酸化ナトリウムやアンモニア等が好ましい。触媒の添加量は、ポリアルコキシシロキサンオリゴマー100重量部に対して、0.01～30重量部が好ましい。より好ましくは、1～15重量部である。

縮合後、必要に応じて、懸濁安定剤を塩酸等により分解し、シリカ被覆重合体粒子を吸引ろ過、遠心脱水、遠心分離、加圧脱水等の方法により含水ケー
25 キとして分離し、更に、得られた含水ケーキを水洗し、乾燥して目的のシリカ被覆重合体粒子を得ることができる。

上記のように本発明の製造方法は、高せん断力を加えてシリカ粒子を重合

体粒子に被覆する方法ではないため、 T_g （ガラス転移点）が 80°C 未満の耐熱性の低い重合体粒子であっても、容易に被覆することができる。なお、 T_g が 80°C より低い重合体としては、ポリアクリル酸エチル、ポリアクリル酸 n -ブチル、ポリアクリル酸イソブチル、ポリアクリル酸ラウリル、ポリ
5 リアクリル酸ステアリル、ポリアクリル酸2-エチルヘキシル、ポリメタクリル酸エチル、ポリメタクリル酸 n -ブチル、ポリメタクリル酸イソブチル、ポリメタクリル酸ラウリル、ポリメタクリル酸ステアリル、ポリメタクリル酸2-エチルヘキシル等が挙げられる。

本発明のシリカ被覆重合体粒子は、大きさ及び形状は特に限定されない。
10 上記シリカ被覆重合体粒子の製造方法によれば、 $1\sim 100\mu\text{m}$ の体積平均粒子直径の粒子を得ることができる。

ここで、粒子の体積平均粒子直径の調整は、モノマー組成物と水との混合条件、懸濁安定剤や界面活性剤等の添加量及び上記攪拌機の攪拌条件、分散条件を調整することで可能である。

15 本発明のシリカ被覆重合体粒子複合粒子は、重合体粒子100重量部に対して、シリカ被膜を10～500重量部含むことが好ましく、20～300重量部含むことがより好ましい。

本発明によれば、3～13%の鏡面反射率（定義は実施例に記載）のシリカ被覆重合体粒子を提供することができる。この値は、重合体粒子がシリカ
20 被膜で完全に覆われた場合の約14%よりも低い値であり、本発明のシリカ被覆重合体粒子が光の拡散及び反射性に優れていることを示している。鏡面反射率が5～13%のとき特に光の拡散及び反射性に優れている。

また、本発明の塗布用組成物は、バインダー樹脂と溶剤とを含むバインダー溶液に、上記シリカ被覆重合体粒子が配合されてなる。本発明の塗布用組
25 成物は、その作用は明確でないが、シリカ被膜が重合体粒子の表面が露出するように設けられてなるので、シリカ被覆重合体粒子とバインダー樹脂とのなじみ、分散安定性に優れたものとなる。また、シリカ被覆重合体粒子にお

いて、複雑な光の反射及び屈折が起こる結果、より優れた光拡散性を発現すると考えられる。

更に、本発明の塗布用組成物は、粒子の分散安定性に優れ、しかも、光拡散性に優れた塗布物を得ることができる。

- 5 塗布用組成物に使用するシリカ被覆重合体粒子は、体積平均粒子直径が通常 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ であり、好ましくは $3 \sim 50 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは $3 \sim 30 \mu\text{m}$ である。体積平均粒子直径の測定方法は、実施例に記載する。

シリカ被覆重合体粒子の体積平均粒子直径が $1 \mu\text{m}$ 未満であれば、十分な光反射特性が得られないおそれがあり、また、 $100 \mu\text{m}$ を超えると、塗布

- 10 物の外観が悪くなるおそれがあるので好ましくない。

前記バインダー溶液を構成するバインダー樹脂としては、通常、熱可塑性樹脂が使用され、該熱可塑性樹脂としては、例えば、(メタ)アクリル樹脂、(メタ)アクリル酸アルキルースチレン共重合樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリスチレン

15 樹脂、シリコーン樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、酢酸ビニル樹脂、フェノール樹脂、レゾルシン樹脂、ブタジエンアクリロニトリルゴム等が挙げられる。

- これらの中でも、光学部材用の塗布用組成物のように、塗布後の部材に優れた透明性が求められる場合には、(メタ)アクリル樹脂、(メタ)アクリル酸アルキルースチレン共重合樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂が好ましい。これらの熱可塑性樹脂は、それぞれ単独で、又は2種以上を組み合わせて用いることができる。
- 20

- 前記バインダー溶液を構成する溶剤としては、バインダー樹脂の溶解性又は分散性に問題がなければ特に限定されないが、例えば、*n*-ブタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*n*-オクタン、イソノナン、*n*-デカン、*n*-ドデカン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロブタン等の炭化水素系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキ
- 25

サノン、イソホロン等のケトン系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル等のエーテルアルコール系溶剤、エ
5 タノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノール等のアルコール系溶剤、トルエン、キシレン、カテコール等の芳香族系溶剤、水等の1種又は2種以上を挙げることができる。

なお、水やアルコール系の溶剤を用いた水系バインダー溶液においては、バインダー樹脂は、溶剤に完全に溶解している必要はなく、エマルジョン又
10 はディスパージョンの形態で分散していればよい。

上記例示のうち、特に好ましい溶剤としては、バインダー樹脂の溶解性と塗布後の乾燥速度等を考慮して、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸エチル、酢酸ブチル、トルエンが挙げられる。また、水系のエマルジョン又はディスパージョンとしては、アクリル系若しくはポリエステル系のエ
15 マルジョン又はディスパージョンが入手し易く、樹脂の透明性も高いため好ましい。

本発明の塗布用組成物において、シリカ被覆重合体粒子の配合量は、バインダー樹脂100重量部に対して、通常、1～150重量部であり、好ましくは1～120重量である。

20 1重量部以上であれば、より十分な光拡散性及び光反射特性が得られ、150重量部以下であれば、複合粒子の分散安定性及び基板等の被塗布物への密着性が低下するおそれもない。

なお、透明基材と塗布物とからなる透過光を拡散させる拡散シートの場合、塗布用組成物におけるシリカ被覆重合体粒子の配合量は、好ましくは、バイン
25 nder樹脂100重量部に対して20～120重量部、より好ましくは、20～100重量部である。また、反射光を拡散させる防眩シートとする場合、好ましくは1～30重量部、より好ましくは5～30重量部である。

また、溶剤の配合量は、バインダー樹脂を十分均一に溶解又は分散させ、シリカ被覆重合体粒子を十分均一に分散させる量であれば特に限定されないが、バインダー樹脂 100 重量に対して 100～1000 重量部が好ましい。100 重量部未満である場合には、バインダー樹脂を十分均一に溶解又は分散させられないおそれがあり、1000 重量部を超える場合には、塗布用組成物の粘度が著しく低下するため、均一な塗布物（塗膜）の作製が困難となるので好ましくない。

本発明の塗布用組成物においては、塗布物に光沢、不透明性、色彩等の機能を付与するために、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウム、酸化鉄、水酸化鉄、酸化クロム、水酸化クロム、群青、紺青、マンガバイオレット、群青紫、チタンブラック、カーボンブラック、アルミニウム粉、雲母チタン、オキシ塩化ビスマス、酸化鉄処理雲母チタン、紺青処理雲母チタン、カルミン処理雲母チタン、シリカ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、ケイ酸バリウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、リン酸カルシウム、ヒドロキシアパタイト、ゼオライト、アルミナ、タルク、マイカ、ベントナイト、カオリン、セリサイト等の無機顔料、

タートラジン、サンセットエロ FCF、プリリアントブルー FCF 等のアルミニウムレーキ、ジルコニウムレーキ、バリウムレーキ、ヘリンドンピンク CN、リソールルビン BCA、レーキレッド CBA、フタロシアニンブルー、パーマネントオレンジ等の有機顔料等が配合されていてもよい。

上記顔料の配合量は、バインダー樹脂 100 重量部に対して、1～80 重量部が好ましい。1 重量部未満であると、着色等の顔料の効果が得られず、80 重量部を超えると高外観の塗布物が得られない。但し、光学部材用の塗布用組成物には、顔料が配合されないものが好ましい。

また、本発明の塗布用組成物には、その効果が阻害されない範囲において、樹脂粒子（重合体単独の粒子）や無機粒子（無機単独の粒子）が配合されて

いてもよい。

次に、該塗布用組成物が各種基材に塗布された塗布物等について説明する。

本発明の塗布物は、上記の塗布用組成物が各種基材に塗布されて構成される。また、光学部材は、上記の塗布用組成物が各種透明基材に塗布されて構

5 成される。

基材としては、例えば、金属（鉄、アルミニウム、亜鉛等）、木材、プラスチック、ガラス、スレート、モルタル、石材、コンクリート等からなるものを挙げることができる。具体的には、自動車や家電製品の構成部材、導光板等の透明部材、建材、雑貨、紙、建築用壁材等を構成する基材が挙げられ

10 る。

透明基材としては、ガラスやプラスチックからなるものが好ましく、例えば、石英ガラス、ソーダガラス、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリエステル、酢酸セルロースブチレート、ポリオレフィン、ポリスチレン、フッ素樹脂、エポキシ樹脂、ポリアクリレート、

15 シリコーン、ポリエチレンテレフタレート、シクロオレフィンポリマー、ポリイミド等からなるものを挙げることができる。

これらの基材は、耐熱性、耐カール性、耐溶剤性等を有するものが好ましい。

前記基材、特に、透明基材の形状は、好ましくは、シート状である。シート状の基材は、通常、厚さが10～3000 μ m程度が好ましい。光学部材

20 としての光学シートを構成する透明基材は、10～300 μ mが好ましい。

塗布用組成物を基材、特に透明基材に塗布する方法としては、既知の塗布方法を選択でき、例えば、リバースロールコート法、ダイコート法、コンマコート法、スプレーコート法、グラビアコート法、ロッドコート法等のコー

25 ト法その他、刷毛塗り、ローラー塗装、スプレー塗装、カチオン電着塗装、静電塗装等を採用できる。

塗布物の厚さは、溶剤分を完全に揮発させた乾燥状態で、1～500 μ m

が好ましく、 $1 \sim 200 \mu\text{m}$ がより好ましい。特に光学シートにおいては、 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ が好ましい。

本発明の光学部材としての光学シートにおいては、塗布用組成物がシート状透明基材の一面に塗布されてなるものであってもよく、また、両面に塗布
5 されてなるものであってもよい。また、塗布用組成物が塗布されてなる塗布物が複数層形成されてなるものであってもよい。更には、塗布物の表面に、傷つき防止や耐候性向上のためハードコート層が積層されていてもよい。

また、本発明の光拡散性成形体は、透明樹脂と上記シリカ被覆重合体粒子とを含む。そのため、無機粒子やアクリル樹脂、スチレン樹脂等の樹脂粒子
10 を用いた場合に比して、光拡散性に優れかつ全光線透過率の低下の少ない光拡散性成形体を得ることができる。更に、シリカ被覆重合体粒子と透明樹脂とのなじみが良好であり、より十分な透明性を維持できる。また、重合体粒子の表面をシリカ被膜で完全に覆った複合粒子を用いた場合に比して、複雑な光の反射及び屈折が起こり、より優れた光拡散性を発現しうる。加えて、
15 拡散光透過率を80%以上とすることができる。従って、例えば、本発明の光拡散性成形体を用いた液晶ディスプレイでは、バックライトからの光の損失を少なくできるため、消費電力を抑えることができる。

なお、本明細書において、透明には、半透明も含まれる。更に、透明とは、必ずしも全波長の光に対して透明である必要はなく、少なくとも特定の波長
20 の光を透過することができればよい。また、光は、可視光だけに限らず、紫外線、赤外線等の光も含まれる。

本発明において、前記シリカ被覆重合体粒子の配合量は、前記透明樹脂100重量部（紫外線吸収剤等の各種添加剤を除く樹脂成分100重量部）に対して0.1～20重量部であるものが好ましい。

この範囲であれば、より確実に、光拡散性に優れかつ全光線透過率の低下が少なく、しかも、拡散光透過率が80%以上の光拡散性成形体を得ることができる。上記のように、本発明の光拡散性成形体は、光拡散性に優れかつ
25

全光線透過率の低下の少ないものとすることができ、しかも、拡散光の透過効率が低いという利点を有する。

次に、本発明の光拡散性成形体の好ましい実施の形態について図面を参照しつつ説明する。

- 5 本発明の光拡散性成形体は、図 4 に例示されるように、透明樹脂 4 に図 1 のシリカ被覆重合体粒子 3 が配合されて構成されてなり、

(式) 拡散光透過率 (%) = 全光線透過率 (%) × ヘイズ (%) × 0.01
で表される拡散光透過率の値が 80 % 以上であることが好ましい。

- 10 本発明の光拡散性成形体において、シリカ被覆重合体粒子の配合割合は、透明樹脂 100 重量部に対して、通常 0.1 ~ 20 重量部、好ましくは 0.3 ~ 15 重量部、更に好ましくは 1 ~ 15 重量部である。配合割合が 30 重量部を上回ると、光拡散性成形体の製造が難しくなるため好ましくない。また、0.1 重量部を下回ると、拡散光透過率を 80 % 以上に調製し難くなり好ましくない。

- 15 本発明において、透明樹脂としては、通常、熱可塑性樹脂が使用され、該熱可塑性樹脂としては、例えば、(メタ)アクリル樹脂、(メタ)アクリル酸アルキルースチレン共重合樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリスチレン樹脂等が挙げられる。

- 20 これらの中でも、優れた透明性が求められる場合には、(メタ)アクリル樹脂、(メタ)アクリル酸アルキルースチレン共重合樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂が好ましい。これらの熱可塑性樹脂は、それぞれ単独で、又は 2 種以上を組み合わせる用いることができる。

- 25 前記シリカ被覆重合体粒子は、透明樹脂との屈折率差が好ましくは 0.01 ~ 0.1 の範囲、より好ましくは 0.02 ~ 0.1 の範囲となるものが用いられる。

屈折率差が 0.01 未満である場合、十分なヘイズが得られず、拡散光透

過率が80%未満となり好ましくない。また、屈折率差が0.1より大きくなる場合、成形体の光拡散性が高くなりすぎ、全光線透過率が著しく低下するので好ましくない。

5 なお、前記透明樹脂には、紫外線吸収剤、熱安定剤、着色剤、フィラー等の添加剤が微量添加されていてもよい。

本発明の光拡散性成形体において、前記シリカ被覆重合体粒子は、その大きさ及び形状が特に限定されるものではないが、光拡散性成形体が、看板や容器等として用いられる場合には、体積平均粒子直径3～50 μm が好ましく、光拡散性成形体が、光学部品、特に、液晶ディスプレイやプロジェクションテレビ等において高精細な画像表示等の精密さが求められる光学部品に用いられる場合には、3～30 μm が好ましい。

10

3～50 μm であれば、より均一な拡散光や高い全光線透過率を得られ、また、ディスプレイ等の高精細な画像が求められる分野においては、3～30 μm とより小さい粒子の方が精細な画像が得られるためである。

15 なお、本発明の光拡散性成形体には、本発明の効果を阻害しない範囲において、前記シリカ被覆重合体粒子に加えて、樹脂粒子（樹脂単独の粒子）や無機粒子が配合されていてもよい。

本発明の光拡散性成形体は、通常、シリカ被覆重合体粒子と透明樹脂とを混合し、溶融混練して、押出成形、射出成形等の成形方法により得られる。

20

実施例

次に、実施例によって本発明を更に詳述するが、本発明はこれらの記載によって拘束されるものではない。

まず、本発明の実施例において、体積平均粒子直径、T_g、鏡面反射率、開口率、h/D、再分散性、ヘイズ、全光線透過率、拡散光透過率、屈折率等は、以下の方法で測定した。

25

（体積平均粒子直径の測定方法）

粒子直径は、コールターカウンター法により測定した。

コールターカウンター法とは、コールター原理と呼ばれる電気抵抗法によって粒子直径を測定する方法である。

この方法は、詳しくは、電解液中で、アパチャーチューブのアパチャー
5 (細孔) の両側に電極を置いて電流を流し、電解液中に測定する粒子を懸濁させて、アパチャーチューブ内部よりマノメーターで電解液を吸引し、アパチャーを通過する際に、粒子体積に相当する電解液が置換され、両電極間に抵抗が生じるが、この抵抗変化量がアパチャーを通過する粒子の体積に比例するため、これを検知、計算して粒子直径の体積平均粒子直径を求めるとい
10 う方法である。

具体的には、Coulter Electronics Limited発行のREFERENCE MANUAL FOR THE COULTER MULTISIZER (1987) に従って、100 μ mの径のアパチャーを用いてキャリブレーションを行い測定した。より具体的には、粒子
15 直径測定装置として、コールターマルチサイザーII及びサンプリングスタンドIIAより構成されたもの(ベックマン・コールター社製)を用い、粒子0.1gを0.1%ノニオン界面活性剤溶液10ml中にタッチミキサーと超音波を用いて予備分散し、これを、サンプリングスタンドIIに備え付けの300mlのISOTON II (ベックマンコールター社製：測定用
20 電解液)を入れたビーカーに、緩く攪拌しながらスポイトで添加して、本体画面の濃度計が10%前後になるように調製し、粒子10万個の体積平均粒子直径の測定を行った。

(Tgの測定方法)

Tgの測定はTG/DTA6200 (セイコーインスツルメンツ社製)を用いて行った。
25

・測定

アルミ製オープン容器 (セイコーインスツルメンツ社製) に試料を約0.

0.2 g 秤量し、TG/DTA 6200 のオートサンプラーにセットした。

5℃/分で昇温を行い、空気雰囲気下、室温（約 25℃）から 400℃までの示差熱分析を行った。

・解析

- 5 上記操作により得られたグラフ（縦軸：温度、横軸：時間）より、ポリマーの Tg に由来するグラフの変極点部分を探し出し、その変極点を Tg 温度とした。なお、Tg の存在しないものは、測定対象物の分解が始まるまで、変極点がなく、直線的に温度が上昇する。

（鏡面反射率の測定方法）

10 ・試料調製

50 mm × 100 mm に切断した白黒隠蔽紙（BYK-Gardner 社製）の全面に両面テープ（日東電工社製：NITTO TAPE）を貼り、粘着面に粒子 1 g を載せ、化粧用のスポンジを用い均等に縦横方向に各 10 回ずつ伸ばした後、余分な粒子を 1.5 kg/cm² の圧縮空気を試料から 15 20 cm 程離れた場所から 30 秒間全面に吹き付けて払い落とし、下地が黒色の部分の鏡面反射率を測定した。

・測定

- 鏡面反射率の測定には、VGS-300A 及び VGS-SENSOR（日本電色工業社製）を用いて、JIS Z 8741 に準拠して、粒子付着面に 20 対し、入射光 60° での鏡面反射率を測定した。測定回数は 5 回とし、平均値を本明細書における鏡面反射率とする。

この鏡面反射率は、値が大きくなるにしがって光の拡散性反射性が乏しくなり、値が小さくなるにしたがって光の拡散及び反射性が向上することを意味する。

25 （シリカ被覆重合体粒子の確認方法）

シリカ被覆重合体粒子の確認方法は、シリカ被覆重合体粒子の水分散体を、一滴スライドガラス上に滴下し、ナトリウムランプを光源とした顕微鏡（使

用レンズ：600倍）にて、実施例記載のシリカ被覆重合体粒子を目視観測する方法である。

（開口率の測定方法）

開口率の測定方法は、まず、シリカ被覆重合体粒子を、50mlの磁性る
5 つぼに1g取り、これを電気炉（ISUZU社製）を用いて、500℃で2
時間焼成し、図2に示すシリカ被覆重合体粒子のシリカ部分のみの粒子（以
下、シリカ粒子という）を得た。

次に、このシリカ粒子を、スパーテルにて磁性るつぼ内より破損しないよ
う静かに取り出し、走査型電子顕微鏡（日本電子社製：GMS-820-
10 A）で写真を撮影した。

更に、撮影した写真の中から、シリカ粒子の開口部分が上にある任意の5
0個を選出し、画像解析装置（オムロン社製：Image-Ana LITE
E）のトレース計測を用いて、手動でそれぞれのシリカ粒子の輪郭及び開口
部分の輪郭を指定し、図3に例示するように、シリカ粒子の投影面積（S
15 2）及び開口部分の面積（S1）を計測した。

計測したそれぞれの面積から、以下の式により個々のシリカ粒子の開口率
を求め、その平均値を実施例に示した。

開口率＝シリカ粒子の開口部分の面積（S1）÷シリカ粒子の投影面積
（S2）

20 （シリカ粒子のh/Dの測定）

図2に示すように、上記シリカ粒子の直径をDとし、シリカ粒子の高さを
hとしたときの、h/Dの値を、次の方法によって測定した。

開口率の測定方法と同様にして、シリカ粒子の走査型電子顕微鏡写真を撮
影し、撮影した写真の中からシリカ粒子の開口部分の面が撮影面に対して垂
25 直な粒子を任意に50個選出した。上記画像解析装置で個々の粒子のD及び
hの値を計測し、h/Dを算出した。本明細書でのh/Dは、50個のh/
Dの平均値を意味する。

(再分散性の評価)

調製した塗布用組成物を 50 ml の蓋付きサンプル管に 40 ml 充填し、遠心分離機を用いて、3000 rpm で 10 分間遠心分離して液体部分と固形分とを完全に分離した後、サンプル管をロータリーシェーカー（大洋科学工業社製）に、横向きにセットし、60 回／分の振動条件で 10 間振動させた。

そして、振動後の状態を目視により確認し、粒子の固まりが無くなっているものを○、粒子の固まりが残っているものを×と評価した。

(全光線透過率、ヘイズ、鏡面反射率、拡散光透過率の測定)

10 塗布物及び成形品の全光線透過率及びヘイズを、ヘイズメーター（日本電色株式会社製「NDH-2000」JIS K7105 に準拠）により測定した。

また、VGS-300A 及び VGS-SENSOR（日本電色工業社製）を用いて、JIS Z 8741 に準拠して、塗布物の塗膜面に対し、入射光 60° での鏡面反射率を測定した。測定回数を 5 回とし、その平均値を本明細書における鏡面反射率とした。

更に、拡散光透過率は、全光線透過率のうちの拡散光が占める割合であり、該拡散光透過率を

$$\text{拡散光透過率 (\%)} = \text{全光線透過率 (\%)} \times \text{ヘイズ (\%)} \times 0.01$$

20 で示される式により求めた。

(屈折率の測定方法)

1. 重合体粒子の屈折率測定方法

スライドガラス上に、重合体粒子を 0.001 g のせ、刊行物「アタゴ屈折計データブック」（株式会社アタゴ発行）より任意に選出した屈折率の液体有機化合物 0.2 ml で該粒子を分散させ、サンプルプレートを作製した。

次に、各サンプルプレートを光学顕微鏡にセットし、光源にナトリウムランプを用いて観察し、各液体有機化合物の屈折率既知の温度において、粒子

の輪郭が見えなくなることを確認し、このとき用いた液体有機化合物の屈折率を、粒子の屈折率とした。

なお、液体有機化合物及びその屈折率として、上記刊行物には、例えば、
「フリフリルアミン（１７℃）・・・屈折率１．４９００、

5 p-ジエチルベンゼン ・・・屈折率１．４９４８」

と記載されているが、屈折率としては、小数点第４位を四捨五入したものを採用した。また、p-ジエチルベンゼンの如く、特に温度が記載されていないものについては、２０℃において粒子の輪郭の有無を確認した。

下記製造例においては、各製造例と同様に別途調製したモノマー組成物を
10 用い、それぞれモノマーをラジカル重合させて重合体粒子とした後、ポリシロキサンオリゴマーを縮合させずに、該重合体粒子を取り出し、トルエンを用いて洗浄し、ポリシロキサンオリゴマーを完全に洗い流したものを対象として上記の如く屈折率を測定した。

2. 透明樹脂の屈折率測定方法

15 透明樹脂を粒子状（１粒辺り１mg以下程度）に粉碎したものを、上記重合体粒子の場合と同様の方法により測定した。

（シリカ被覆重合体粒子の実施例及び比較例）

実施例 1

20 水２００gに対し、懸濁安定剤として複分解法によるピロリン酸マグネシウム５gを混合させた分散媒を、５００mlセパラブルフラスコに入れ、界面活性剤としてラウリル硫酸ナトリウム０．０４g、重合禁止剤として亜硝酸ナトリウム０．０２gを前記分散媒に溶解させた。

25 別途、単官能性の重合性ビニル系モノマーとしてメタクリル酸メチル７０g、ポリアルコキシシロキサンオリゴマーとしてMKCシリケートMS57（三菱化学社製：平均分子量１３００～１５００、上記構造式中Rはメチル、nの平均は１５～１８）３０g、重合開始剤として２，２'-アゾビス（２，

4-ジメチルバレロニトリル) 0.25 gを均一に溶解してなるモノマー組成物を調製した。

このモノマー組成物を上記分散媒に加えて、ホモミキサー (IKA社製: ULTRA TURRAX T-25) にて8000 rpmで約10秒間攪拌して、モノマー組成物を微分散した。セパラブルフラスコに攪拌翼、温度計及び還流冷却器を取り付け、窒素置換後、60℃の恒温水槽 (ウォーターバス) 中に設置した。セパラブルフラスコ内を攪拌速度200 rpmで攪拌を継続させ、セパラブルフラスコ内のモノマー組成物を加えた分散媒の温度が60℃になってから10時間懸濁重合を行うことで重合性ビニル系モノマーを重合させ、水酸化ナトリウム2 gを添加して、ポリアルコキシシロキサンオリゴマーの縮合を行った。

次いで、セパラブルフラスコを恒温水槽より取り出し、セパラブルフラスコ内を攪拌しながらセパラブルフラスコ内の反応液を室温まで冷却し、スラリーのpHが2程度になるまで塩酸を添加して懸濁安定剤を分解し、重合体粒子の表面が露出するシリカ被覆重合体粒子を得た。得られた粒子を、濾紙を用いたブフナー漏斗で吸引濾過し、1.2 Lのイオン交換水で洗浄し懸濁安定剤を除去し、乾燥させることで目的の粒子を取り出した。得られたシリカ被覆重合体粒子の体積平均粒子直径は5.8 μm 、重合性ビニル系モノマー由来の重合体部分のTgは105℃である。また、この粒子の鏡面反射率、開口率、h/D及び屈折率を表1に示す。

実施例 2

メタクリル酸メチルを30 g、MKCシリケートMS57を70 g、2,2'-アゾビス (2,4-ジメチルバレロニトリル) を0.15 gに変更したこと以外は、実施例1と同様の方法で重合体粒子の表面が露出するシリカ被覆重合体粒子を得た。得られたシリカ被覆重合体粒子の体積平均粒子直径は116.3 μm 、重合性ビニル系モノマー由来の重合体部分のTgは105℃である。また、この粒子の鏡面反射率、開口率、h/D及び屈折率を表

1 に示す。

実施例 3

ポリアルコキシシロキサンオリゴマーとしてMKCシリケートMS 5 1
(三菱化学社製：平均分子量500～700、上記構造式中Rはメチル、n
5 の平均は5～10)を用いたこと以外は、実施例1と同様の方法で重合体粒子の表面が露出するシリカ被覆重合体粒子を得た。得られたシリカ被覆重合体粒子の体積平均粒子直径は6.4 μm 、重合性ビニル系モノマー由来の重合体部分のTgは105℃である。また、この粒子の鏡面反射率、開口率、 h/D 及び屈折率を表1に示す。

10 実施例 4

ポリアルコキシシロキサンオリゴマーとしてMKCシリケートMS 5 8 B
1 5 (三菱化学社製：平均分子量1600～1800、上記構造式中Rはブチル、nの平均は11～13)を用いたこと以外は、実施例1と同様の方法で重合体粒子の表面が露出するシリカ被覆重合体粒子を得た。得られたシリ
15 カ被覆重合体粒子の体積平均粒子直径は17.1 μm 、重合性ビニル系モノマー由来の重合体部分のTgは105℃である。また、この粒子の鏡面反射率、開口率、 h/D 及び屈折率を表1に示す。

実施例 5

重合性ビニル系モノマーとしてスチレンを用いたこと以外は、実施例1と
20 同様の方法で重合体粒子の表面が露出するシリカ被覆重合体粒子を得た。得られたシリカ被覆重合体粒子の体積平均粒子直径は12.5 μm 、重合性ビニル系モノマー由来の重合体部分のTgは84℃である。また、この粒子の鏡面反射率、開口率、 h/D 及び屈折率を表1に示す。

実施例 6

25 重合性ビニル系モノマーとしてアクリル酸n-ブチルを用いたこと以外は、実施例1と同様の方法で重合体粒子の表面が露出するシリカ被覆重合体粒子を得た。得られた、シリカ被覆重合体粒子の体積平均粒子直径は19.5 μ

m、重合性ビニル系モノマー由来の重合体部分の T_g は -54°C である。また、この粒子の鏡面反射率、開口率、 h/D 及び屈折率を表 1 に示す。

比較例 1

水 900 g に対し、懸濁安定剤として複分解法によるピロリン酸マグネシウム 18 g を混合させた分散媒を、2 L ステンレスビーカーに入れ、界面活性剤としてラウリル硫酸ナトリウム 0.18 g、重合禁止剤として亜硝酸ナトリウム 0.1 g を分散媒に溶解させた。

別途、単官能性の重合性ビニル系モノマーとしてメタクリル酸メチル 270 g、ジメタクリル酸エチレングリコール 30 g、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル 0.3 g を均一に溶解してなるモノマー組成物を調製した。

このモノマー組成物を上記分散媒に加えて、ホモミキサー（特殊機化工業社製 TK ホモミキサー）にて 4000 rpm で約 10 秒間攪拌して、モノマー組成物を微分散した。攪拌機、温度計を備え付けた重合機に分散媒を入れ、50 $^{\circ}\text{C}$ で 5 時間攪拌を続けて懸濁重合を完了した。

冷却後、懸濁液に塩酸を加え、懸濁安定剤を分解し、重合体粒子を単離した後水洗し、減圧乾燥することで、球状重合体粒子（体積平均粒子直径 13.1 μm ）を得た。この球状重合体粒子は、架橋構造を有しているため、粒子の加熱による分解が始まる 260 $^{\circ}\text{C}$ までの間で、 T_g は確認できなかった。

球状重合体粒子 21 g とアエロジル R 972（日本アエロジル社製、体積平均粒子直径 16 nm）9 g をハイブリダイザー（奈良機械工業社製）で 50 $^{\circ}\text{C}$ 、14000 rpm で 5 分間処理し、表面をシリカ粒子で被覆した複合粒子を得た（体積平均粒子直径は 13.6 μm ）。この粒子の鏡面反射率及び屈折率を表 1 に示す。

比較例 2

メタクリル酸メチルを 97 g、MKC シリケート MS 57 を 3 g、2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）を 0.45 g に変更し

たこと以外は、実施例 1 と同様の方法で重合体粒子の表面が露出するシリカ被覆重合体粒子を得た。得られたシリカ被覆重合体粒子の体積平均粒子直径は $15 \mu\text{m}$ 、重合性ビニル系モノマー由来の重合体部分の T_g は 105°C である。得られた粒子は、シリカ被覆の領域が小さいため、シリカ被膜が剥離
5 する場合があった。また、この粒子の鏡面反射率、開口率、 h/D 及び屈折率を表 1 に示す。

実施例 7

重合性ビニル系モノマーを、メタクリル酸メチル 56 g とエチレングリコールジメタクリレート 14 g に変更したこと以外は、実施例 1 と同様の方法
10 で重合体粒子の表面が露出するシリカ被覆重合体粒子を得た。得られた、シリカ被覆重合体粒子の体積平均粒子直径は $15 \mu\text{m}$ 、重合性ビニル系モノマー由来の重合体部分の T_g は、その部分が架橋構造を有しているため、粒子が加熱により分解し始める 260°C までの間で確認できなかった。また、この粒子の鏡面反射率、開口率、 h/D 及び屈折率を表 1 に示す。

15 実施例 8

メタクリル酸メチルをスチレンに、エチレングリコールジメタクリレート
をジビニルベンゼンに変更したこと以外は、実施例 7 と同様の方法で重合体
粒子の表面が露出するシリカ被覆重合体粒子を得た。得られた、シリカ被覆
重合体粒子の体積平均粒子直径は $6 \mu\text{m}$ 、重合性ビニル系モノマー由来の重
20 合体部分の T_g は、その部分が架橋構造を有しているため、粒子が加熱により分解し始める 260°C までの間で確認できなかった。また、この粒子の鏡面反射率、開口率、 h/D 及び屈折率を表 1 に示す。

実施例 9

ポリアルコキシシロキサンオリゴマーとして MKC シリケート MS 58 B
25 15 (三菱化学社製：平均分子量 $1600 \sim 1800$) を用い、ホモキサ
ーの攪拌条件を 10000 rpm で約 10 秒間としたこと以外は、実施例 7
と同様の方法で重合体粒子の表面が露出するシリカ被覆重合体粒子を得た。

得られた、シリカ被覆重合体粒子の体積平均粒子直径は $5\ \mu\text{m}$ 、重合性ビニル系モノマー由来の重合体部分の T_g は、その部分が架橋構造を有しているため、粒子が加熱により分解し始める 260°C までの間で確認できなかった。また、この粒子の鏡面反射率、開口率、 h/D 及び屈折率を表 1 に示す。

5 実施例 10

ピロリン酸マグネシウムの量を $7.5\ \text{g}$ とし、界面活性剤としてのラウリル硫酸ナトリ

ウムを $0.06\ \text{g}$ 、ホモキサナーの攪拌条件を $10000\ \text{rpm}$ で 60 秒間としたこと以外は、実施例 7 と同様の方法で重合体粒子の表面が露出するシリカ被覆重合体粒子を得た。得られた、シリカ被覆重合体粒子の体積平均粒子直径は $3\ \mu\text{m}$ 、重合性ビニル系モノマー由来の重合体部分の T_g は、その部分が架橋構造を有しているため、粒子が加熱により分解し始める 260°C までの間で確認できなかった。また、この粒子の鏡面反射率、開口率、 h/D 及び屈折率を表 1 に示す。

15 実施例 11

スチレン $56\ \text{g}$ を、スチレン $28\ \text{g}$ とメタクリル酸メチル $28\ \text{g}$ に変更したこと以外は、実施例 7 と同様の方法で重合体粒子の表面が露出するシリカ被覆重合体粒子を得た。得られた、シリカ被覆重合体粒子の体積平均粒子直径は $6\ \mu\text{m}$ 、重合性ビニル系モノマー由来の重合体部分の T_g は、その部分が架橋構造を有しているため、粒子が加熱により分解し始める 260°C までの間で確認できなかった。また、この粒子の鏡面反射率、開口率、 h/D 及び屈折率を表 1 に示す。

比較例 3

攪拌機及び温度計を備えた重合器に、ラウリル硫酸ナトリウム $0.05\ \text{g}$ を溶解させた脱イオン水 $500\ \text{g}$ を入れ、第三リン酸カルシウム $50\ \text{g}$ を添加して分散させた。これに予め調製しておいた、重合性ビニルモノマーであるスチレン $85\ \text{g}$ とジビニルベンゼン $15\ \text{g}$ とに、過酸化ベンゾイル 0.5

gとアゾビスイソブチロニトリル0.5gとを溶解させた混合液を入れて、T. Kホモミキサー（特殊機化工業株式会社製）により分散させ、液滴を6 μm 程度に調整した。次いで、重合器内を65℃に加熱して攪拌しながら懸濁重合を行った後、冷却した。懸濁液を濾過、洗浄した後、乾燥させて真球状の重合体粒子を得た。得られた、重合体粒子の体積平均粒子直径は6 μm 、重合性ビニル系モノマー由来の重合体部分のTgは、その部分が架橋構造を有しているため、粒子が加熱により分解し始める260℃までの間で確認できなかった。また、この粒子の鏡面反射率、開口率、 h/D 及び屈折率を表1に示す。

10 比較例4

スチレンをメタクリル酸メチルに、ジビニルベンゼンをエチレングリコールジメタクリレートに、液滴の粒子直径を15 μm 程度にしたこと以外は、比較例3と同様にして、真球状の重合体粒子を得た。得られた、重合体粒子の体積平均粒子直径は15 μm 、重合性ビニル系モノマー由来の重合体部分のTgは、その部分が架橋構造を有しているため、粒子が加熱により分解し始める260℃までの間で確認できなかった。また、この粒子の鏡面反射率、開口率、 h/D 及び屈折率を表1に示す。

比較例5

（重合体のトルエン溶液の製造）

20 攪拌機、温度計及び冷却管を備えた300mlの四つ口フラスコに、テトラメトキシシラン144.5g、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン23.6g、水19g、メタノール30g及びアンバーリスト15（ローム・アンド・ハース・ジャパン社製の陽イオン交換樹脂）5gを入れ、65℃で2時間攪拌し反応させた。反応混合物を室温まで冷却した後、冷却管に代えて蒸留塔を取付け、これに冷却管及び流出口を設け、常圧下、80℃まで2時間かけて昇温しメタノールの流出がなくなるまで同温度に保持し、反応を更に進行させた。再び、室温まで冷却した後、アンバーリスト1

5を濾過し、数平均分子量が1800の重合性ポリシロキサンを得た。

- 次いで、攪拌機、滴下口、温度計、冷却管及び窒素ガス導入口を備えた1リットルのフラスコに、有機溶剤としてトルエン200gを入れ、窒素ガスを導入し、攪拌しながらフラスコ内温を110℃まで加熱した。次いで、上記で得られた重合性ポリシロキサン20g、メチルメタクリレート80g、2-エチルヘキシルアクリレート10g、スチレン60g、ブチルアクリレート30g及び2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル6gを混合した溶液を滴下口より2時間かけて滴下した。滴下後も同温度で1時間攪拌を続けた後、1, 1'-ビス(4-ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン0.4gを30分おきに2回添加し、更に2時間加熱して共重合を行い、数平均分子量が12000の重合体がトルエンに溶解した重合体のトルエン溶液を得た。得られた溶液中の固形分は49.5重量%であった。

(分散体の製造)

- 攪拌機、2つの滴下口(滴下口1及び2)及び温度計を備えた1リットルの四つ口フラスコに、酢酸ブチル496g、メタノール124gを入れておき、内温を20℃に調整した。次いで、フラスコ内を攪拌しながら上記で得られた重合体のトルエン溶液10g及びテトラメトキシシラン100gの混合液(溶液A)を滴下口1から、水30g、25%アンモニア水30g及びメタノール60gの混合液(溶液B)を滴下口2から、1時間かけて滴下した。滴下後、同温度まで2時間攪拌し続けた。次に、上記で得られた重合体のトルエン溶液37g及び酢酸ブチル37gの混合液を滴下口1から1時間かけて滴下した。滴下後、同温度で2時間攪拌を続けた。更に、110mmHgの圧力下、フラスコ内温を100℃まで昇温し、アンモニア、メタノール、トルエン、酢酸ブチルを固形分濃度が30重量%となるまで留去し、重合体及びシリカの微粒子が酢酸ブチルに分散した分散体を得た。得られた微粒子の平均粒子直径(体積径)は、イオン交換水にて、固形分が1重量%前後になるまで希釈し、レーザー回折・拡散式粒度分布測定装置(商品名「L

S 2 3 0」、コールター社製)により測定した結果、 $0.18\mu\text{m}$ (180nm)であった。

(シリカ複合重合体粒子の製造)

- 攪拌機、不活性ガス導入管、還流冷却器及び温度計を備えたフラスコに、
- 5 ポリビニルアルコール (PVA-205、クラレ (株) 製) 0.5g を溶解した脱イオン水 900g を仕込んだ。次いで、メタクリル酸メチル 75g 、エチレングリコールジメタクリレート 19g 、上記で得られた分散体 20g 及びアゾビスイソブチロニトリル 1g を配合した混合物をフラスコに仕込み、T. K. ホモジナイザー (特殊機化工業社製) により 3000rpm で5分
- 10 間攪拌して、均一な懸濁液を調製した。

- 次いで、窒素ガスを吹き込みながら 75°C に加熱し、この温度で5時間攪拌を続けて重合反応を行った後、冷却、懸濁液の濾過、洗浄、乾燥を行って複合粒子を得た。この複合粒子は、重合性ビニルモノマー由来の重合体粒子中に、シリカ粒子が分散している構造を有していた。得られた、重合体粒子
- 15 の体積平均粒子直径は $12\mu\text{m}$ 、重合性ビニル系モノマー由来の重合体部分の T_g は、その部分が架橋構造を有しているため、粒子が加熱により分解し始める 260°C までの間で確認できなかった。また、この粒子の鏡面反射率を表1に示す。

比較例 6

- 20 液滴の粒子直径を $5\mu\text{m}$ 程度に調整したこと以外は、比較例4と同様にし、重合体粒子を得た。得られた、重合体粒子の体積平均粒子直径は $5\mu\text{m}$ 、重合性ビニル系モノマー由来の重合体部分の T_g は、その部分が架橋構造を有しているため、粒子が加熱により分解し始める 260°C までの間で確認できなかった。また、この粒子の鏡面反射率、開口率、 h/D 及び屈折率を表
- 25 1に示す。

比較例 7

比較例4のモノマー組成物中に親油性スメクタイト (商品名「SAN」、

コープケミカル社製) 5 gを均一に分散させ、液滴の粒子直径を6 μ m程度に調整した(ホモミキサーの攪拌条件を10000 rpmで10秒間) こと以外は、比較例4と同様の方法により、スメクタイト分散複合粒子を得た。得られた、重合体粒子の体積平均粒子直径は6 μ m、重合性ビニル系モノマー由来の重合体部分のTgは、その部分が架橋構造を有しているため、粒子が加熱により分解し始める260℃までの間で確認できなかった。また、この粒子の鏡面反射率、開口率、 h/D 及び屈折率を表1に示す。

実施例12

エチレングリコールジメタクリレート代わりにジビニルベンゼンを使用したこと以外は実施例7と同様にして、重合体粒子の表面が露出するシリカ被覆重合体粒子を得た。得られた重合体粒子の体積平均粒子直径は20 μ m、重合性ビニル系モノマー由来の重合体部分のTgは、その部分が架橋構造を有しているため、粒子が加熱により分解し始める260℃までの間で確認できなかった。また、この粒子の鏡面反射率、開口率、 h/D 及び屈折率を表1に示す。

実施例13

重合性ビニルモノマーとしてスチレン56 gとジビニルベンゼン20 gを用いたこと以外は、実施例7と同様にして、重合体粒子の表面が露出するシリカ被覆重合体粒子を得た。得られた重合体粒子の体積平均粒子直径は12 μ m、重合性ビニル系モノマー由来の重合体部分のTgは、その部分が架橋構造を有しているため、粒子が加熱により分解し始める260℃までの間で確認できなかった。また、この粒子の鏡面反射率、開口率、 h/D 及び屈折率を表1に示す。

実施例14

ポリアルコキシシロキサンオリゴマーとしてMKCシリケートMS58B15(三菱化学社製:平均分子量1600~1800)を用いたこと以外は、実施例12と同様にして、重合体粒子の表面が露出するシリカ被覆重合体粒

子を得た。得られた重合体粒子の体積平均粒子直径は $15\ \mu\text{m}$ 、重合性ビニル系モノマー由来の重合体部分の T_g は、その部分が架橋構造を有しているため、粒子が加熱により分解し始める 260°C までの間で確認できなかった。また、この粒子の鏡面反射率、開口率、 h/D 及び屈折率を表 1 に示す。

5 比較例 8

攪拌機及び温度計を備えた重合器に、ラウリル硫酸ナトリウム $0.05\ \text{g}$ を溶解させた脱イオン水 $500\ \text{g}$ を入れ、第三リン酸カルシウム $50\ \text{g}$ を添加して分散させた。次いで、重合性ビニルモノマーであるスチレン $80\ \text{g}$ とジビニルベンゼン $20\ \text{g}$ とに、過酸化ベンゾイル $0.5\ \text{g}$ とアゾビスイソブチロニトリル $0.5\ \text{g}$ とを溶解させた混合液を、重合器に入れ、T. K ホモミキサー（特殊機化工業株式会社製）により分散させ、液滴を $12\ \mu\text{m}$ 程度に調整した。次いで、重合器内を 65°C に加熱して攪拌しながら懸濁重合を行った後、冷却した。懸濁液を濾過、洗浄した後、乾燥させて真球状の重合体粒子を得た。得られた重合体粒子の体積平均粒子直径は $12\ \mu\text{m}$ 、重合性ビニル系モノマー由来の重合体部分の T_g は、その部分が架橋構造を有しているため、粒子が加熱により分解し始める 260°C までの間で確認できなかった。また、この粒子の鏡面反射率、開口率、 h/D 及び屈折率を表 1 に示す。

比較例 9

20 重合性ビニルモノマーをメタクリル酸メチル $80\ \text{g}$ とジビニルベンゼン $20\ \text{g}$ とに変更したこと以外は、比較例 8 と同様にして、真球状の重合体粒子を得た。得られた重合体粒子の体積平均粒子直径は $20\ \mu\text{m}$ 、重合性ビニル系モノマー由来の重合体部分の T_g は、その部分が架橋構造を有しているため、粒子が加熱により分解し始める 260°C までの間で確認できなかった。

25 また、この粒子の鏡面反射率、開口率、 h/D 及び屈折率を表 1 に示す。

実施例 15

実施例 13 と同様に重合体粒子部分を重合させた後、ポリアルコキシシロ

キサンオリゴマーを硬化させる触媒を、水酸化ナトリウム 2 g から酸であるスルファミン酸ナトリウム 2 g にし、硬化温度を 80 °C にしたこと以外は実施例 13 と同様にして、重合体粒子の表面が露出するシリカ被覆重合体粒子を得た。得られた重合体粒子の体積平均粒子直径は 20 μm 、重合性ビニル系モノマー由来の重合体部分の Tg は、その部分が架橋構造を有しているため、粒子が加熱により分解し始める 260 °C までの間で確認できなかった。また、この粒子の鏡面反射率、開口率、 h/D 及び屈折率を表 1 に示す。

実施例 16

メタクリル酸メチル 56 g 及びジビニルベンゼン 14 g を、メタクリル酸メチル 35 g、スチレン 21 g 及びエチレングリコールジメタクリレート 14 g に変更したこと以外は、実施例 13 と同様の方法で重合体粒子の表面が露出するシリカ被覆重合体粒子を得た。得られた重合体粒子の体積平均粒子直径は 20 μm 、重合性ビニル系モノマー由来の重合体部分の Tg は、その部分が架橋構造を有しているため、粒子が加熱により分解し始める 260 °C までの間で確認できなかった。また、この粒子の鏡面反射率、開口率、 h/D 及び屈折率を表 1 に示す。

実施例 17

メタクリル酸メチルを 20 g に、ジビニルベンゼンを 5 g に、ポリアルコキシシロキサンオリゴマーを 75 g にし、分散媒体である水に食塩を 4 g 加えたこと以外は、実施例 13 と同様の方法で重合体粒子の表面が露出するシリカ被覆重合体粒子を得た。得られた重合体粒子の体積平均粒子直径は 15 μm 、重合性ビニル系モノマー由来の重合体部分の Tg は、その部分が架橋構造を有しているため、粒子が加熱により分解し始める 260 °C までの間で確認できなかった。また、この粒子の鏡面反射率、開口率、 h/D 及び屈折率を表 1 に示す。

表 1

	鏡面反射率 (%)	開口率	h/D	屈折率
実施例 1	11.3	0.56	0.78	1.490
実施例 2	10.6	0.16	0.92	1.490
実施例 3	11.7	0.61	0.72	1.490
実施例 4	11.9	0.69	0.70	1.490
実施例 5	9.6	0.58	0.77	1.590
実施例 6	10.9	0.52	0.79	1.480
実施例 7	10.9	0.55	0.79	1.490
実施例 8	9.5	0.59	0.76	1.590
実施例 9	11.1	0.61	0.73	1.490
実施例 10	11.7	0.62	0.72	1.490
実施例 11	10.2	0.60	0.69	1.530
実施例 12	10.1	0.65	0.64	1.510
実施例 13	9.9	0.48	0.65	1.590
実施例 14	11.5	0.63	0.74	1.510
実施例 15	9.8	0.67	0.67	1.510
実施例 16	10.4	0.72	0.78	1.520
実施例 17	10.4	0.18	0.93	1.510
比較例 1	14.7	—	—	1.490
比較例 2	15.1	1	0.36	1.490
比較例 3	13.7	—	—	1.590
比較例 4	15.0	—	—	1.490
比較例 5	14.5	—	—	1.510
比較例 6	14.7	—	—	1.490
比較例 7	14.4	—	—	1.490
比較例 8	13.7	—	—	1.590
比較例 9	14.1	—	—	1.510
シリカ粒子	16.9	—	—	—

シリカ粒子：トクシールU

(トクヤマ社製、粒子径 14 μm)

上記実施例 1～17 及び比較例 1～9 から以下のことがわかる。

- 5 実施例 1～6 と比較例 1 から、重合体粒子の表面が露出するシリカ被覆重合体粒子と露出しないシリカ被覆重合体粒子では、表 1 に示されているように、前者の方が鏡面反射率が小さく、優れた光の拡散及び反射性を有することがわかる。

比較例 2 から、重合体粒子を覆うシリカ被膜の領域が小さいと、シリカ被膜が剥離し、十分な光の拡散及び反射性が得られないことがわかる。

実施例 6 から、本発明の製造方法が、重合体粒子の種類に限定されず、 T_g が低い場合でもシリカ被覆重合体粒子を提供できることがわかる。

5 実施例 7 ～ 17 から、重合体粒子が架橋している場合でもシリカ被覆重合体粒子を提供できることがわかる。

実施例 7 ～ 17 及び比較例 3 ～ 4 と 6 ～ 9 から、シリカ被膜を有することで、優れた光の拡散及び反射性を有することがわかる。

10 実施例 7 ～ 11 及び比較例 5 から、シリカ粒子が分散しているより、シリカ被膜を形成した粒子の方が、優れた光の拡散及び反射性を有することがわかる。

実施例 1 ～ 17 から、 h/D の値が $0.5 \leq h/D < 1$ の範囲にあるシリカ粒子が、好適な拡散及び反射性を有することがわかる。 h/D の値が 0.5 未満の場合は、シリカ皮膜が重合体粒子から剥離し易くなり、 h/D の値
15 が 1 の場合は、光の拡散及び反射性が乏しくなるからである。

(塗布用組成物の実施例及び比較例)

実施例 18

20 バインダー樹脂であるアクリル樹脂（商品名「BR106」、三菱レイヨン社製）100重量部を溶剤（トルエン180重量部、酢酸エチル90重量部、酢酸ブチル30重量部）300重量部に溶解したバインダー溶液に、実施例 7 で製造したシリカ被覆重合体粒子100重量部を配合し、均一に分散させて塗布用組成物を調製した。

25 この塗布用組成物を $75 \mu\text{m}$ のアプリケーターを用いて、厚さ $100 \mu\text{m}$ の透明基材であるポリエチレンテレフタレートフィルム上に塗布し、乾燥させて、光拡散シートを製造した。

この光拡散シートの表面のヘイズ及び全光線透過率を、それぞれ上記方法

により測定した。結果を下記表 2 に示す。

実施例 1 9

実施例 8 で得られたシリカ被覆重合体粒子を 2 0 重量部使用すること以外は、実施例 1 8 と同様にして光拡散シートを製造した。そして、得られた光
5 拡散シートの表面のヘイズ及び全光線透過率を測定した。結果を下記表 2 に示す。

実施例 2 0

実施例 1 0 で得られたシリカ被覆重合体粒子を 7 0 重量部使用すること以外は、実施例 1 8 と同様にして光拡散シートを製造した。そして、得られた
10 光拡散シートの表面のヘイズ及び全光線透過率を測定した。結果を下記表 2 に示す。

実施例 2 1

シリカ被覆重合体粒子の添加量を 1 5 0 重量部に変更したこと以外は、実施例 1 8 と同様にして光拡散シートを製造した。そして、得られた光拡散シ
15 ートの表面のヘイズ及び全光線透過率を測定した。結果を下記表 2 に示す。

比較例 1 1

シリカ被覆重合体粒子の代わりに、比較例 3 で得られた重合体粒子を、メタクリル酸メチル樹脂 3 0 0 g に対して 3 g 用いたこと以外は、実施例 1 8
20 と同様にして光拡散シートを得た。そして得られた光拡散シートの表面のヘイズ及び全光線透過率を測定した。結果を下記表 2 に示す。

比較例 1 2

シリカ被覆重合体粒子の代わりに、比較例 4 で得られた重合体粒子を用いたこと以外は、実施例 1 8 と同様にして光拡散シートを得た。そして、得
25 れた光拡散シートの表面のヘイズ及び全光線透過率を測定した。結果を下記表 2 に示す。

比較例 1 3

比較例 5 で得られたシリカ被覆重合体粒子を用いたこと以外は、実施例 1

8と同様にして光拡散シートを得た。そして、得られた光拡散シートの表面のヘイズ及び全光線透過率を測定した。結果を下記表2に示す。

比較例 1 4

- 比較例7で得られたシリカ被覆重合体粒子を用いたこと以外は、実施例1
5 8と同様にして光拡散シートを得た。そして、得られた光拡散シートの表面のヘイズ及び全光線透過率を測定した。結果を下記表2に示す。

表 2

	ヘイズ (%)	全光線透過率 (%)
実施例 1 8	9 4 . 1 1	8 8 . 5 5
実施例 1 9	9 4 . 3 6	8 6 . 7 5
実施例 2 0	9 5 . 1 2	8 6 . 0 2
実施例 2 1	9 4 . 5 3	8 5 . 7 8
比較例 1 1	0 . 5 4	9 6 . 2 8
比較例 1 2	9 2 . 6 6	8 1 . 1 2
比較例 1 3	9 1 . 3 2	8 3 . 2 1
比較例 1 4	9 3 . 2 3	8 0 . 8 7

- 表2の比較例11～14から認められるように、通常、ヘイズを高くすると全光線透過率が低下し、全光線透過率を高くするとヘイズが低下する（特に比較例11）ものである。即ち、通常、ヘイズの上昇は全光線透過率の低下を意味し、全光線透過率の上昇はヘイズの低下を意味するものである。

ところが、実施例18～21の光学シートは、比較例12～14と対比すると明らかなように、比較例のものよりもヘイズ及び全光線透過率の双方が向上している。

- 15 このことから明らかなように、塗布用組成物に配合される粒子として、重合体粒子が露出するようにシリカ被膜が設けられたシリカ被覆重合体粒子を用いることにより、得られる光学シート（光学部材）は、光拡散性（ヘイズ）及び全光線透過率の双方において優れたものとなりうる。従って、光拡散シート、例えば、液晶表示装置においてプリズムシートと導光板との間に
20 介装される光拡散シートに好適であることが認められる。

実施例 2 2

バインダー樹脂であるポリエステル樹脂（商品名「バイロン 200」、東洋紡績社製）100重量部を溶剤（トルエン180重量部、酢酸エチル90重量部、酢酸ブチル30重量部）300重量部に溶解したバインダー溶液に、実施例9で製造したシリカ被覆重合体粒子10重量部を配合し、均一に分散
5 させて塗布用組成物を調製した。

この塗布用組成物を20 μm のアブリケーターを用いて、厚さ100 μm の透明基材であるポリエチレンテレフタレートフィルム上に塗布し、乾燥させて、防眩シートを得た。そして、得られた防眩シートの表面のヘイズ、全光線透過率及び鏡面反射率を測定した。結果を下記表3に示す。

10 実施例 2 3

実施例10で得られたシリカ被覆重合体粒子を5重量部用いたこと以外は、実施例22と同様にして防眩シートを得た。そして、得られた防眩シートの表面のヘイズ、全光線透過率及び鏡面反射を測定した。結果を下記表3に示す。

15 実施例 2 4

実施例11で得られたシリカ被覆重合体粒子を20重量部用いたこと以外は、実施例22と同様にして防眩シートを得た。そして、得られた防眩シートの表面のヘイズ、全光線透過率及び鏡面反射率を測定した。結果を下記表3に示す。

20 比較例 1 5

実施例22で用いたシリカ被覆重合体粒子に代えて、比較例6で得られた重合体粒子を用いたこと以外は、実施例22と同様にして防眩シートを得た。そして、得られた防眩シーの表面のヘイズ、全光線透過率及び鏡面反射率を測定した。結果を下記表3に示す。

25 比較例 1 6

比較例5で得られたシリカ被覆重合体粒子を用いたこと以外は、実施例22と同様にして防眩シートを得た。そして、得られた防眩シートの表面のヘ

イズ、全光線透過率及び鏡面反射率を測定した。結果を下記表 3 に示す。

比較例 1 7

- 比較例 7 で得られたシリカ被覆重合体粒子を用いたこと以外は、実施例 2 2 と同様にして防眩シートを得た。そして、得られた防眩シートの表面のヘイズ、全光線透過率及び鏡面反射率を測定した。結果を下記表 3 に示す。

表 3

	ヘイズ (%)	全光線透過率 (%)	鏡面反射率 (%)
実施例 2 2	3 2 . 5 6	9 2 . 7 6	2 0 . 4 5
実施例 2 3	3 3 . 7 2	9 2 . 4 5	2 5 . 3 7
実施例 2 4	3 4 . 1 7	9 1 . 7 8	2 1 . 6 9
比較例 1 5	3 0 . 2 1	9 0 . 8 1	4 2 . 3 4
比較例 1 6	3 0 . 2 1	9 0 . 9 3	3 8 . 2 2
比較例 1 7	3 1 . 2 2	8 9 . 9 7	3 3 . 6 4

表 3 から明らかなように、実施例 2 2 ～ 2 4 の光学シートは、比較例のものよりもヘイズ及び全光線透過率の双方が向上している。しかも、鏡面反射率が大幅に低下している。

- このことから明らかなように、塗布用組成物に配合される粒子として、重合体粒子が露出するようにシリカ被膜が設けられたシリカ被覆重合体粒子を用いることにより、得られる光学シート（光学部材）は、光拡散性（ヘイズ）及び全光線透過率の双方において優れたものとなり、しかも、鏡面反射率の非常に少ないものとなりうる。従って、防眩シート、例えば、液晶表示装置において最も表側に配される防眩シートに好適であることが認められる。

実施例 2 4

- バインダー樹脂としてポリエステル樹脂、溶剤として水及びアルコールを用いた水系バインダー溶液（商品名「バイロナール MD 1 2 0 0」、東洋紡績社製）4 0 0 重量部（バインダー樹脂分約 3 0 重量部）に、実施例 7 で得られたシリカ被覆重合体粒子 5 0 重量部を配合し均一に分散させて、塗布用組成物を調製した。この塗布用組成物を 7 5 μ m のアプリケーションターを用いて、

白黒隠蔽紙（BYK-Gardner社製）上に塗布し、乾燥させて、塗布物を調製した。そして、得られた塗布物の表面の鏡面反射率を測定した。

また、調製した塗布用組成物の再分散性の評価を行った。結果を下記表 4 に示す。

5 実施例 2 5

実施例 8 で得られたシリカ被覆重合体粒子を 10 重量部用いたこと以外は、実施例 2 4 と同様にして、塗布用組成物を調製した。また、実施例 2 4 と同様に、鏡面反射率の測定及び再分散性の評価を行った。結果を下記表 4 に示す。

10 実施例 2 6

実施例 1 1 で得られたシリカ被覆重合体粒子を 100 重量部用いたこと以外は、実施例 2 4 と同様にして、塗布用組成物を調製した。また、実施例 2 4 と同様に、鏡面反射率の測定及び再分散性の評価を行った。結果を下記表 4 に示す。

15 比較例 1 8

実施例 2 4 で用いたシリカ被覆重合体粒子に代えて、比較例 4 で得られた重合体粒子を 10 重量部用いたこと以外は、実施例 2 4 と同様にして、塗布用組成物を調製した。また、実施例 2 4 と同様に、鏡面反射率の測定及び再分散性の評価を行った。結果を下記表 4 に示す。

20 比較例 2 0

比較例 5 で得られたシリカ被覆重合体粒子を 10 重量部用いたこと以外は、実施例 2 4 と同様にして、塗布用組成物を調製した。また、実施例 2 4 と同様に、鏡面反射率の測定及び再分散性の評価を行った。結果を下記表 4 に示す。

25 比較例 2 1

シリカ被覆重合体粒子を配合しなかったこと以外は、実施例 2 4 と同様にして、塗布用組成物を調製した。また、実施例 2 4 と同様に、鏡面反射率の

測定を行った。結果を下記表 4 に示す。

比較例 2 2

比較例 7 で得られたシリカ被覆重合体粒子を 2 0 重量部用いたこと以外は、
実施例 2 4 と同様にして、塗布用組成物を調製した。また、実施例 2 4 と同
5 様に、鏡面反射率の測定及び再分散性の評価を行った。結果を下記表 4 に示
す。

実施例 2 7

10 バインダー樹脂としてポリエステル樹脂、溶剤として水及びアルコールを
用いた水系バインダー溶液（商品名「バイロナルMD 1 2 0 0」、東洋紡
績社製）4 0 0 重量部（バインダー樹脂分約 1 2 0 重量部）に、実施例 1 で
得られた複合粒子 5 0 重量部を配合し均一に分散させて、塗布用組成物を調
整した。この塗布用組成物を 7 5 μ m のアプリーケーターを用いて、白黒隠蔽
紙（BYK-Gardner 社製）上に塗布し、乾燥させて塗布物を調整した。
そして、得られた塗布物の表面の鏡面反射率を測定した。

15 また、調整した塗布用組成物の分散性の評価を行った。結果を下記表 4 に
示す。

実施例 2 8

実施例 3 の粒子を 5 0 重量部用いたこと以外は、実施例 2 7 と同様にして
塗布物を調整した。そして、得られた塗布物の表面の鏡面反射率を測定した。

20 また、調整した塗布用組成物の分散性の評価を行った。結果を下記表 4 に
示す。

実施例 2 9

実施例 4 の粒子を 5 0 重量部用いたこと以外は、実施例 2 7 と同様にして
塗布物を調整した。そして、得られた塗布物の表面の鏡面反射率を測定した。

25 また、調整した塗布用組成物の分散性の評価を行った。結果を下記表 4 に
示す。

実施例 3 0

実施例 6 の粒子を 50 重量部用いたこと以外は、実施例 21 と同様にして塗布物を調整した。そして、得られた塗布物の表面の鏡面反射率を測定した。

また、調整した塗布用組成物の分散性の評価を行った。結果を下記表 4 に示す。

5

表 4

	鏡面反射率 (%)	再分散性
実施例 24	19.88	○
実施例 25	27.54	○
実施例 26	15.23	○
実施例 27	20.17	○
実施例 28	19.38	○
実施例 29	18.42	○
実施例 30	20.53	○
比較例 18	36.43	×
比較例 19	35.92	×
比較例 20	78.98	—
比較例 21	29.96	×

表 4 から明らかなように、本発明の塗布用組成物は、水系においても再分散性、即ち、分散安定性が良好であることが認められる。

10 (成形体の実施例及び比較例)

実施例 31

実施例 12 で得られたシリカ被覆重合体粒子を、メタクリル酸メチル樹脂 (住友化学株式会社製 MG-5、屈折率 1.49) 300 g に対して 30 g 添加し、フードミキサーにて 3 分間ブレンド後、射出成形機に供給して射出成形し、長さ 100 mm、幅 50 mm、厚さ 2 mm の光拡散性成形体を得た。

この光拡散性成形体の全光線透過率、ヘイズ及び拡散光透過率を、それぞれ上記方法により測定した。結果を下記表 5 に示す。

実施例 32

シリカ被覆重合体粒子の添加量を、メタクリル酸メチル樹脂 300 g に対

して45gとしたこと以外は実施例31と同様にして、光拡散性成形体を得た。更に、実施例31と同様にして全光線透過率、ヘイズ及び拡散光透過率を測定した。結果を下記表5に示す。

実施例33

- 5 実施例14で得られたシリカ被覆重合体粒子を、メタクリル酸メチル樹脂300gに対して3g用いたこと以外は、実施例31と同様にして光拡散性成形体を得た。更に、実施例31と同様にして全光線透過率、ヘイズ及び拡散光透過率を測定した。結果を下記表5に示す。

実施例34

- 10 シリカ被覆重合体粒子として実施例15のシリカ被覆重合体粒子を、メタクリル酸メチル樹脂300gに対して30g用いた以外は、実施例31と同様にして、光拡散性成形体を得た。更に、実施例31と同様にして全光線透過率、ヘイズ及び拡散光透過率を測定した。結果を下記表5に示す。

比較例21

- 15 シリカ被覆重合体粒子に代えて、比較例8で得られた重合体粒子を、メタクリル酸メチル樹脂300gに対して3g用いたこと以外は、実施例31と同様にして成形体を得た。更に、実施例31と同様にして全光線透過率、ヘイズ及び拡散光透過率を測定した。結果を下記表5に示す。

比較例22

- 20 シリカ被覆重合体粒子に代えて、比較例9で得られた重合体粒子を、メタクリル酸メチル樹脂300gに対して30g用いたこと以外は、実施例31と同様にして成形体を得た。更に、実施例31と同様にして全光線透過率、ヘイズ及び拡散光透過率を測定した。結果を下記表5に示す。

比較例23

- 25 シリカ被覆重合体粒子として、比較例5で得られたシリカ被覆重合体粒子を、メタクリル酸メチル樹脂300gに対して45g用いたこと以外は、実施例31と同様にして成形体を得た。更に、実施例31と同様にして全光線透過

率、ヘイズ及び拡散光透過率を測定した。結果を下記表 5 に示す。

比較例 2 4

シリカ被覆重合体粒子を配合せず、メタクリル酸メチル樹脂のみを用いて実施例 3 1 と同様にして成形体を得た。更に、実施例 3 1 と同様にして全光線透過率、ヘイズ及び拡散光透過率を測定した。結果を下記表 5 に示す。

実施例 3 5

実施例 1 5 で得られた複合粒子を用いたこと以外は、実施例 3 1 と同様にして、光拡散性成形体を得た。更に、実施例 3 1 と同様にして、全光線透過率、ヘイズ及び拡散光透過率を測定した。結果を下記表 5 に示す。

10 実施例 3 6

実施例 1 6 で得られたシリカ被覆重合体粒子を用いたこと以外は、実施例 3 1 と同様にして、光拡散性成形体を得た。更に、実施例 3 1 と同様にして、全光線透過率、ヘイズ及び拡散光透過率を測定した。結果を下記表 5 に示す。

実施例 3 7

15 実施例 1 7 で得られたシリカ被覆重合体粒子を 4 5 g 用いたこと以外は、実施例 3 1 と同様にして、光拡散性成形体を得た。更に、実施例 3 1 と同様にして、全光線透過率、ヘイズ及び拡散光透過率を測定した。結果を下記表 5 に示す。

実施例 3 8

20 実施例 5 で得られたシリカ被覆重合体粒子を、メタクリル酸メチル樹脂（住友化学株式会社製 MG-5、屈折率 1.49）300 g に対して 3 g 添加し、フードミキサーにて 3 分間ブレンド後、射出成形機に供給して射出成形し、長さ 100 mm、幅 50 mm、厚さ 2 mm の光拡散性成形体を得た。

この光拡散性成形体の全光線透過率、ヘイズ及び拡散光透過率を、それぞれ上記方法により測定した。その結果を下記表 5 に示す。

表 5

	全光線透過率 (%)	ヘイズ (%)	拡散光透過率 (%)
実施例 3 1	83.17	97.55	81.13
実施例 3 2	81.79	98.77	80.78
実施例 3 3	89.25	90.21	80.51
実施例 3 4	82.95	98.23	81.48
実施例 3 5	83.52	97.39	81.34
実施例 3 6	81.21	98.56	80.04
実施例 3 7	84.23	95.48	80.42
実施例 3 8	88.93	91.83	81.66
比較例 2 1	81.56	87.78	71.59
比較例 2 2	76.32	94.38	72.03
比較例 2 3	76.21	96.59	73.61
比較例 2 4	92.34	0.83	0.77

表 5 から明らかなように、本発明の光拡散性成形体は、従来の重合体粒子
 や複合粒子の配合されたものに比べ、高い全光線透過率を保持し、高いヘイ
 ズが得られている為、拡散光透過率が 80 % 以上と高く、効果的に拡散光が
 5 透過しているものと認められる。

本発明のシリカ被覆重合体粒子は、光拡散及び反射性に優れており、塗料
 用をはじめ、その特性を利用して多岐の用途に使用できる。更に、本発明の
 シリカ被覆重合体粒子は、光の拡散及び反射性に優れ、更に、本発明のシリ
 10 カ被覆重合体粒子の製造方法は、強力な機械的せん断力をかけることなく製
 造できるため、T_gの低い重合体粒子にも容易にシリカ被膜で被覆できる。

また、本発明の塗布物は、表面の鏡面反射率が抑えられるため、艶消しや
 防眩が要求される分野に有効である。特に、本発明の光学部材は、光線透過
 率及び光拡散性に優れたものとなりうることから、照明器具カバー、導光板、
 15 プロジェクションテレビ用スクリーン等、高い光拡散性と光透過性が要求さ
 れる分野に有効である。

更に、本発明のシリカ被覆重合体粒子を含む光拡散性成形体は、照明器具

カバー、レンズ、導電板、ビデオディスク、プロジェクションテレビ用スクリーン等の光学用部品、化粧品容器、自動販売機の前面板、看板、商品ディスプレイ、卓上容器等に用いることができる。

請求の範囲

1. 重合性ビニル系モノマー由来の重合体粒子と、0.1～1の開口率を有し、かつシリカ被膜の高さ h とシリカ被覆重合体粒子の直径 D とが、 $0.5 \leq h/D < 1$ の関係を有するように該重合体粒子の表面を露出させた該重合体粒子を被覆するシリカ被膜とからなり、該シリカ被膜がポリアルコキシシロキサンオリゴマーの縮合物からなるシリカ被覆重合体粒子。
2. 重合性ビニル系モノマー由来の重合体粒子と、0.1～1の開口率を有し、かつシリカ被膜の高さ h とシリカ被覆重合体粒子の直径 D とが、 $0.5 \leq h/D < 1$ の関係を有するように該重合体粒子の表面を露出させた該重合体粒子を被覆するシリカ被膜とからなり、該シリカ被膜がポリアルコキシシロキサンオリゴマーの縮合物からなるシリカ被覆重合体粒子と、バインダー溶液を含み、該バインダー溶液が、バインダー樹脂と溶剤を含む塗布用組成物。
3. 前記シリカ被覆重合体粒子の配合量が、前記バインダー樹脂100重量部に対し、1～150重量部である請求項2記載の塗布用組成物。
4. 請求項2記載の塗布用組成物が、基材に塗布されてなる塗布物。
5. 請求項2記載の塗布用組成物が、透明基材に塗布されてなる光学部材。
6. 前記シリカ被覆重合体粒子の配合量が、前記バインダー樹脂100重量部に対し、20～120重量部である請求項5記載の光学部材。
7. 請求項6記載の光学部材が用いられてなる液晶ディスプレイ。
8. 透明樹脂とシリカ被覆重合体粒子を含み、該シリカ被覆重合体粒子が、重合性ビニル系モノマー由来の重合体粒子と、0.1～1の開口率を有し、かつシリカ被膜の高さ h とシリカ被覆重合体粒子の直径 D とが、 $0.5 \leq h/D < 1$ の関係を有するように該重合体粒子の表面を露出させた該重合体粒子を被覆するシリカ被膜とからなり、該シリカ被膜がポリアルコキシシロキサンオリゴマーの縮合物からなる光拡散性成形体。
9. 前記シリカ被覆重合体粒子が、0.01～0.10の前記透明樹脂と

の屈折率差を有し、(式)：拡散光透過率(%)＝全光線透過率(%)×ヘイズ(%)×0.01で表わされる拡散光透過率が80%以上の値を有する請求項8記載の光拡散性成形体。

10. 前記シリカ被覆重合体粒子の配合量が、前記透明樹脂100重量部
5 に対して0.1～20重量部である請求項8記載の光拡散性成形体。

11. 重合性ビニル系モノマー100重量部と、重合性ビニル系モノマー
に対し不活性なポリアルコキシシロキサンオリゴマー10～500重量部と、
重合開始剤0.01～10重量部とを均一に混合してモノマー組成物を得る
工程と、

- 10 該モノマー組成物中の前記重合性ビニル系モノマーを、懸濁安定剤の存在
下で、水系懸濁重合させることで重合体粒子を得る工程と、

- 前記ポリアルコキシシロキサンオリゴマーを酸又は塩基触媒を加えて縮合
させる工程を、この順で含むことにより、0.1～1の開口率を有し、かつ
シリカ被膜の高さ h とシリカ被覆重合体粒子の直径 D とが、 $0.5 \leq h/D$
15 < 1 の関係を有するように前記重合体粒子の表面を露出させたシリカ被膜で
被覆するシリカ被覆重合体粒子の製造方法。

12. 前記ポリアルコキシシロキサンオリゴマーが、300～3000の
重量平均分子量を有する請求項1記載のシリカ被覆重合体粒子の製造方法。

図 1

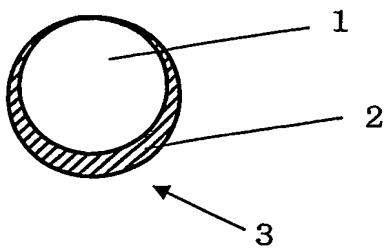


図 2

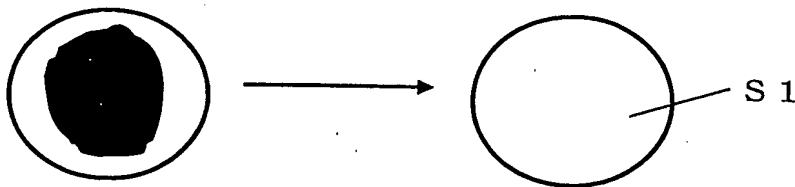
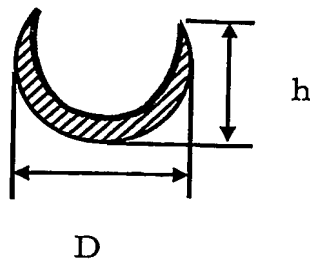


図 3

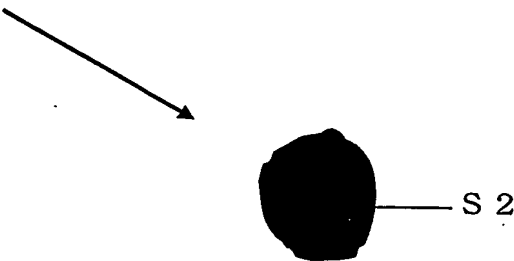
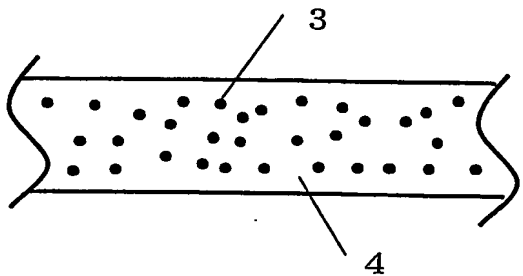


図 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/004061

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C08F2/44, C08J3/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08F2/00-2/60, C08J3/12-3/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-73405 A (Sekisui Plastics Co., Ltd.), 12 March, 2003 (12.03.03), Claims (Family: none)	1-12
A	JP 2003-3030 A (JSR Corp.), 08 January, 2003 (08.01.03), Claims (Family: none)	1-12
A	JP 2002-3517 A (Sekisui Plastics Co., Ltd.), 09 January, 2002 (09.01.02), Claims (Family: none)	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
11 June, 2004 (11.06.04)

Date of mailing of the international search report
29 June, 2004 (29.06.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/004061

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-60365 A (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 03 March, 1998 (03.03.98), Claims (Family: none)	1-12
A	JP 4-258636 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 14 September, 1992 (14.09.92), Claims; Par. No. [0024] (Family: none)	1-12
A	JP 3-244637 A (Takemoto Oil & Fat Co., Ltd.), 31 October, 1991 (30.10.91), Claims & US 5296569 A	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08F2/44, C08J3/12

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08F2/00-2/60, C08J3/12-3/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2003-73405 A(積水化成品工業株式会社)2003.03.12 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-12
A	JP 2003-3030 A(ジェイエスアール株式会社)2003.01.08 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-12
A	JP 2002-3517 A(積水化成品工業株式会社)2002.01.09 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-12

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

11.06.2004

国際調査報告の発送日

29.6.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

吉澤 英一

4 J

9543

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 10-60365 A(日本合成化学工業株式会社)1998. 03. 03 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-12
A	JP 4-258636 A(日本合成ゴム株式会社)1992. 09. 14 特許請求の範囲及び[0024](ファミリーなし)	1-12
A	JP 3-244637 A(竹本油脂株式会社)1991. 10. 31 特許請求の範囲&US 5296569 A	1-12